Ueber einige Derivate
des
Cumols.

Frhr. P. von der Kopp.

Rostock.
CARL HINSTORFFS BUCHDRUCKEREI.
1898.

Ueber einige Derivate
des
Cumols.

Inaugural-Dissertation
der hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Frhr. P. von der Ropp
aus Dauzogir (Russland).

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0183

Einleitung.

Die Bekanntschaft der Cuminsäure (Isopropylbenzoesäure), welche durch Oxydation[1] von Römisch-Kümmelöl mit Kaliumpermanganat erhalten wurde, führte zuerst zur Darstellung des Cumols. Gerhardt und Cahours[2] stellten es im Jahre 1840 durch Destillation ersterer Säure mit Kalk oder Ätzbaryt dar.

Grösseres Aufsehen erregte das Cumol in der wissenschaftlichen Welt, als Gustavson[3] bei einer Synthese aus Benzol und Normalpropylbromid mittelst Aluminiumbromid dasselbe Propylbenzol erhielt, wie aus Benzol- und Isopropylbromid. In einem der beiden Halogenalkyle musste somit durch Bromaluminium eine Umlagerung stattgefunden haben.

Kekulé[4] bewies seine Vermutung, dass beim Erhitzen mit Bromaluminium Normalpropylbenzol in Isopropylbenzol umgelagert werde, durch darauf hinzielenden Versuche und erklärte den Vorgang so, dass das Propylbromid zunächst Bromwasserstoff abspalte und dann als Propylen in umgekehrter Stellung Bromwasserstoff wieder aufnehme.

Ganz in Übereinstimmung hiermit bildete sich bei niedriger Temperatur, etwa — 2°, aus Normalpropylbromid und Benzol das Normalpropylbenzol.

---

[1]) Ann. 38,80.
[2]) Ann. 38,88.
[3]) Ber. 11,1251.
[4]) Ber. 12,2280.

Da immerhin durch die Gustavson'sche Beobachtung die Konstitution des Cumols nicht mehr völlig ausser Frage zu sein schien, unternahm es Liebmann[1], eine Cumolsynthese auszuführen, bei der eine Umlagerung nicht stattfinden konnte. Nach der Methode von Lippmann und Louguinine[2] kochte er ein Gemenge von Benzalchlorid und Zinkmethyl in ätherischer Lösung am Rückflusskühler.

$$C_6H_5CHCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + ZnCl_2$$

Da er hierbei ebenfalls das von Anfang an als Isopropylbenzol betrachtete Cumol erhielt, war die Konstitution des letzteren nunmehr endgiltig festgestellt.

Dass Chloraluminium auf Normalpropylchlorid ebenso umlagernd wirkt, wie Bromaluminium, wies Silva[3] nach.

Der Versuch von Fittig, Schäffer und König[4] Isopropylbenzol aus Brombenzol und Isopropyljodid mit Natrium nach der Fittig'schen Methode darzustellen, misslang, da das Isopropyljodid von Natrium kaum angegriffen wurde. Es entstand hauptsächlich Diphenyl. Jacobsen[5] hatte beim selben Versuch, jedoch unter einer kleinen Abänderung in der Ausführung, besseren, wenn auch keinen befriedigenden Erfolg.

Das Cumol ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die bei 152,5°—153° C. siedet. Das specifische Gewicht bei 0° beträgt 0,8797. Seine geeignetste Darstellungsweise ist die nach der Friedel-Crafts'schen Methode, da es, wie Widmann[6] kon-

---

[1]) Ber. 13,45.
[2]) Ann. 145,106.
[3]) Bull. soc. chim. 43,317.
[4]) Ann. 149,332.
[5]) Ber. 8,1260.
[6]) Ber. 24,450.

statierte, aus Cuminsäure dargestellt, stets Verunreinigungen enthält, von denen es sich nicht befreien lässt.

Sein Vorkommen im nordamerikanischen Petroleum wies Mabery[1] nach.

Im Harzöl, einem Destillationsprodukt des Colophoniums, fanden Walter und Pelletier[2] einen aromatischen Kohlenwasserstoff, den sie zuerst Retinyl nannten, der aber später als Cumol erkannt wurde.

Welche Constitution dem von Kelbe[3] im Harzöl gefundenen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} zu geben ist, scheint nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht festgestellt zu sein.

Über die Derivate des Cumols ist vielfach gearbeitet worden. So giebt Abel[4] an, dass es bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in Benzoesäure übergeht. Oxydation[5] mit Chromylchlorid führt zum Aldehyd $C_6H_5CH\begin{cases}CH_3\\COH\end{cases}$ vom Darsteller Miller Hydratropaaldehyd genannt. Daneben entsteht Acetophenon.

Die hierzu gehörende Säure $C_6H_5CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$. Hydratropasäure, ist bis jetzt nicht aus Cumol dargestellt worden; Kraut[6] erhielt sie leicht durch Reduction der Atropasäure mittelst Natriumamalgam.

Die Existenz der Atropasäure gab Fittig[7] Gelegenheit, durch Addition von Bromwasserstoff oder

---

[1]) Chem. Centrulbl. 1897. 2,258.
[2]) Ann. chim. phys. 67,269; Ann. d. Chem: 210,12.
[3]) Ber. 19,1970.
[4]) Ann. 58,308.
[5]) Ber. 24,1359.
[6]) Ann. 148,244.
[7]) Ann. 195,152.

zwei Molekülen Brom weitere in der Seitenkette substituierte Cumolderivate darzustellen, so die Bromhydratropasäure und die Dibromhydratropasäure, welch letztere mit Alkali in die Dioxyhydratropasäure[1] $C_6H_5C(OH)\begin{matrix}CH_2OH\\CO_2H\end{matrix}$ übergeführt werden kann.

Von Interesse sind die Versuche von Töhl und Heise[2] betreffend die Übertragung des Alkylrestes von einem Cumolmolekül in ein anderes. Sie bewirkten dieselbe durch Erhitzen von Cumol mit Chloraluminium im Salzsäurestrom auf 100° C. und erhielten so Benzol und Diisopropylbenzol neben Propan.

Gustavson[3] erhielt aus Bromcumol und etwas Aluminiumbromid: Hexabrombenzol, Isopropylbromid und Propyltribromid. Aluminiumbromid wirkt demnach in diesem Falle zersplitternd auf Cumol.

Halogenderivate des Cumols sind in grosser Anzahl dargestellt worden, so auch das schön krystallisierte Pentabromcumol.[4]

Auch Nitroproducte des Cumols sind mehrfach dargestellt worden.

Cahours[5] giebt bei Mitteilung seiner Versuche, die er im Jahre 1847 über Einwirkung von Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure auf eine grosse Anzahl von aromatischen Verbindungen angestellt hat, auch an, dass er aus rauchender Salpetersäure und „cumène" (Cumol) einen anderen Körper erhielt, wie aus einem Gemisch gleicher Teile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure mit Cumol. Den ersten nennt er „nitrocumène" (Nitrocumol), den letzteren „binitrocumène" (Dinitrocumol), ohne indessen die beiden

---

[1]) Fittig. Ann. 206,30.
[2]) Ann. 270,159.
[3]) Ber. 11,1251.
[4]) Meusel, Fittig, Schöffer und König. Ann. 149,326.
[5]) Compt. rend. 24 . 557.

Substanzen irgendwie näher zu charakterisieren. Auf beide liess er Ammoniak und Schwefelwasserstoff einwirken; aus ersterem erhielt er in sehr schlechter Ausbeute „cumine" (Cumidin), aus letzterem „nitrocumine" (Nitrocumidin); letzteres beschreibt er[1] als festen, unter 100° C. schmelzenden Körper. Von beiden erhielt er eine Anzahl wohlcharakterisierter Salze.

Nähere Angaben über Dinitrocumol finden sich nicht in der Litteratur, dagegen wohl über Nitrocumol und das aus ihm erhaltene Cumidin.

So beschreibt Pospechow[2] das von ihm unter Eiskühlung bei allmählichem Eintröpfeln von 1 Teil Cumol in 2,5 Teile Salpetersäure erhaltene und mit Wasserdämpfen übergetriebene Nitrocumol als gelbes, nicht destillierbares Öl.

Nicholson[3] reducierte dasselbe mit Schwefelammonium und erhielt ein bei 225° C. destillierendes Öl, das Cumidin.

Mit der Untersuchung der Constitution dieses Cumidins beschäftigten sich Constam und Goldschmidt[4]. Sie liessen das Oxalat desselben fraktioniert krystalliesieren und erhielten so in Wasser verschieden lösliche Fraktionen. Die aus den am schwersten löslichen Fraktionen erhaltene freie Base wurde in das Diazoprodukt übergeführt und hieraus mit Kupfercyanür ein Nitril dargestellt ($C_6 H_4 C_3 H_7 CN$). Aus dem letzteren ergab sich bei der Verseifung mit alcoholischem Kali eine Karbonsäure, die Schmelzpunkt und Eigenschaften der Cuminsäure (p-Isopropylbenzoesäure) zeigte.

Die am leichtesten löslichen Fraktionen des oxalsauren Cumidins wurden in das Acetcumidid über-

[1]) Compt. rend. 26,315.
[2]) Jorn. der russ. chem. Ges. 18,52.
[3]) Ann. 65,58.
[4]) Ber. 21,1157.

geführt, und bei sorgfältigem, fraktioniertem Krystallisieren des letzteren ein Acetylderivat erhalten, das einen wesentlich anderen Schmelzpunkt zeigte, als dasjenige des vorher isolierten p-Cumidins. Dagegen war es identisch mit demjenigen des aus Amidocuminsäure mit Natronkalk von Cahours[1] und von Fileti[2] dargestellten o-Cumidins.

Es war somit erwiesen, dass das untersuchte Cumidin aus p- und o-Cumidin bestand, und dass daher beim Nitrieren des Cumols p- und o-Nitrocumol (ersteres als Hauptprodukt) entsteht.

Das o-Cumidin[3] siedet bei 213° C. unter 732 mm. Druck. Beim Überleiten über glühendes Bleioxyd liefert es Indol.

Das p-Cumidin[4] ist auch aus Anilin und Isopropylalkohol durch Wasserentziehung mittelst Chlorzink dargestellt worden. Mit Thionylchlorid stellte daraus Michaelis[5] ein Thionylcumidin von der Zusammensetzung $C_3 H_7 C_6 H_4 NSO$ dar.

Sowohl o- wie p-Cumilharnstoff sind bekannt.

Fittig, Schäffer und König[6] liessen Cumol in 2 Volumen concentrierter Schwefelsäure und 1 Volumen höchst concentrierter Salpetersäure tröpfeln und erwärmten mehrere Stunden gelinde. Sie erhielten ein gelbes Öl, das aus Alkohol in langen Prismen krystallisierte. Die Analyse ergab Trinitrocumol vom Schmelzpunkt 109° C.

Von Gerhardt und Cahours[7] war das Cumol in rauchender Schwefelsäure gelöst und so Cumolsulfo-

---

[1]) Ann. 109,19.
[2]) Gazz. chim. 15,378.
[3]) Constam. Ber. 21,1158.
[4]) Louis. Ber. 16,111.
[5]) Ann. 274,239.
[6]) Ann. 149,328.
[7]) Ann. 38,92.

säure erhalten worden. Zuerst bemerkte Spica[1], dass bei dieser Reaktion in geringer Menge noch eine zweite, von ihm β-Cumolsulfosäure genannte Säure entstand, die er durch fraktioniertes Krystallisieren der Baryumsalze von der ersten trennte. Durch Oxydation des Sulfamids der β-Cumolsulfosäure mit Kaliumpermanganat und Schmelzen des Oxydationsprodukts mit Kali erhielt er Salicylsäure und glaubte somit nachgewiesen zu haben, dass die nebenbei entstehende Sulfosäure o-Cumolsulfosäure ist.

Die Sulfurierung des Cumols untersuchten Claus und Tonn[2] genauer und fanden, dass die β-Cumolsulfosäure Spica's hauptsächlich entsteht, wenn die Reaktion bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wird, nnd dass sich ferner die α-Cumolsulfosäure zu ihrem Isomeren umlagert und zwar zum grösseren Teile, wenn das kalt bereitete Sulfurierungsgemisch mehrere Monate sich selbst überlassen bleibt oder mehrere Tage auf 100° C. erwärmt wird.

Bayrac[3], der diese Versuche wiederholte, konnte die Angaben von Claus nicht im vollen Umfange bestätigen. Trotzdem er genau nach der von Claus gegebenen Vorschrift verfuhr, erhielt er als Hauptproduct stets α-Cumolsulfosäure; β-Cumolsulfosäure dagegen nur in geringen Mengen.

Mit der α- und β-Cumolsulfosäure sind folgende Oxydationsversuche ausgeführt worden.

Richard Meyer[4] erhielt bei der Oxydation von α-Cumolsulfosäure mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung eine Oxyisopropylbenzolsulfosäure; Claus und Schulte[5] dagegen bei der auf gleiche

---

[1]) Gazz. chim. 9,437.
[2]) Ber. 18,1239.
[3]) Bull. soc. chim. 3.13,981.
[4]) Ber. 11,1283.
[5]) Ber. 19,3014.

Weise mit β-Cumolsulfosäure ausgeführten Oxydation eine Sulfobenzoesäure. Als sie dieselbe Säure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzten, bemerkten sie, dass eine quantitative Zerlegung der β-Cumolsulfosäure zu Kohlensäure, Wasser- und Schwefelsäure stattfand.

Richard Meyer[1] konstatierte, dass die Salze der oben erwähnten p-Oxyisopropylbenzolsulfosäure beim Trocknen über 100° in Salze der Propenylbenzolsulfosaure unter Wasserverlust übergehen. Da diese leicht Brom aufnehmen, kann man auch auf diese Weise zu in der Seitenkette halogensubstituierten Cumolderivaten gelangen.

Zur Bestimmung der Constitution der α- und β-Cumolsulfosäure führten Claus und Schulte[2] folgende Reaktionen aus.

Cumol-α-sulfosaures Baryum wurde mit der dreifachen Menge ameisensaurem Natrium in einem eisernen Tiegel im Zinnbade geschmolzen. Es entstand eine Isopropylbenzoesäure, die die Eigenschaften und den Schmelzpunkt von 115° C. der bekannten Cuminsäure zeigte. Cumol-α-sulfosäure, die als Hauptprodukt beim Sulfurieren des Cumols entsteht, ist demnach Cumol-p-sulfosäure.

Auf dieselbe Weise wurde aus der Cumol-β-sulfosäure eine Cuminsäure erhalten, die beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung o-Phtalsäure lieferte, demnach o-Cuminsäure war. Die Cumol-β-sulfosäure erwies sich, soweit als Cumol-o-sulfosäure und die von Spica ausgeführten Constitutionsbestimmungen der letzteren waren bestätigt worden.

Die beiden Cumolsulfosäuren sind durch eine grosse Anzahl von Derivaten charakterisiert worden.

---

[1]) Ann. 219,302.

[2]) Ber. 19,3012.

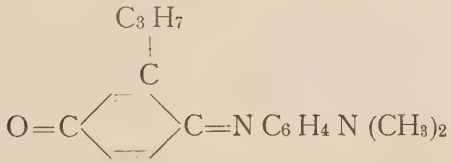
Von Spica wurde beim Schmelzen der o-Cumolsulfosäure mit Kali das o-Isopropylphenol[1] und der p-Cumolsulfosäure das p-Isopropylphenol[2] dargestellt und dieselben durch eine Reihe von Estern charakterisiert.

Jacobsen[3] erhielt beim Schmelzen von Carvacrol mit Kali die Isooxycuminsäure:

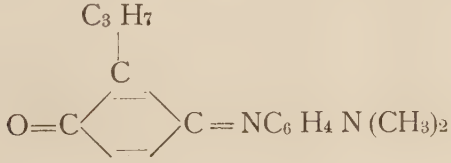
$$\overset{1}{C_3}H_7\,C_6H_3\,\overset{3}{OH}\,\overset{4}{CO_2}H,$$

welche beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure auf 190° C. Kohlensäure verlor unter Bildung eines m-Propylphenols. Jacobsen hielt Letzteres für ein Normalpropylderivat, doch muss es, nachdem von Widmann die Constitution des Carvacrols festgestellt worden ist, als m-Isopropylphenol betrachtet werden.

Bayrac[4] erhielt aus diesem Phenol durch Zusammenoxydieren mit Amidodimethylanilin mittelst Kaliumbichromat bei Gegenwart von Essigsäure ein Indophenol mit der Constitutionsformel:



Aus dem nach Spica aus o-Cumolsolfosäure erhaltenen o-Isopropylphenol erhielt er auf dieselbe Weise das isomere Indophenol:

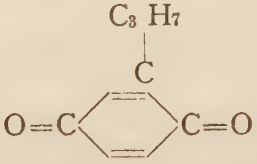


---

[1]) Jahresber. über Chemie 1879. 760; 1880,663.
[2]) „ „ „ 1876. 455.
[3]) Ber. 11,1062.
[4]) Bull. soc. chim. 3. 13,982.

Das letztere krystallisiert gut, während das erstere nicht krystallisiert zu erhalten war.

Aus beiden Indophenolen erhielt er beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren dasselbe Chinon



wodurch die Annahme, das von Jacobsen dargestellte Phenol sei ein Isopropylphenol, bestätigt wird.

Das Izopropylchinon krystallisierte in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 28° C., die sich schon am Licht leicht zersetzen.

Jacobsen[1] stellte die Sulfonsäure des o-Isopropylphenols durch Auflösen desselben in Schwefelsäure dar.

Cazeneuve[2] erhielt aus dem Amethylcamphophenolsulfon mit verdünnter Salpetersäure eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9 H_{11} (NO_2) O$, in welcher ein Wasserstoffatom sehr leicht gegen Metall austauschbar war unter Bildung von Metallsalzen von der Formel $C_9 H_{10} M (NO_2) O$.

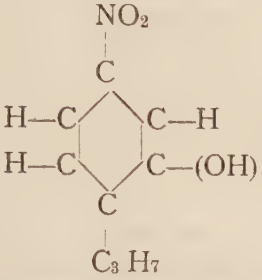
Aus letzteren liessen sich wiederum leicht Derivate von der Formel
$C_9 H_{10} C_2 H_5 (NO_2) O$, $C_9 H_{10} C_2 H_3 O (NO_2) O$, sowie $C_9 H_9 Na C_2 H_5 (NO_2) O$ erhalten. [3]

Da die leichte Reducierbarkeit[4] der Verbindung zu einem Aminoderivat die Anwesenheit einer Nitrogruppe verriet, und die Unmöglichkeit, sie mit Hydroxylamin oder Hydrazin in Reaktion treten zu lassen, gegen die

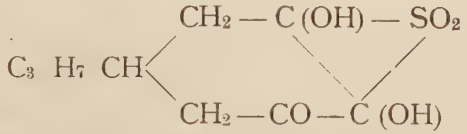
---

[1]) Ber. 11,1062.
[2]) Bull. soc. chim. 3 . 7 . 252.
[3]) Bull. soc. chem. 3 . 7 . 328.
[4]) Bull. soc. chim. 3 . 9 . 30.

Anwesenheit einer Ketongruppe sprach, erklärte Cazeneuve die Verbindung für ein Isopropylnitrophenol und gab ihr die Constitution



Dem Amethylcamphophenolsulfon, das beim Erwärmen von Chlorcampfer mit Vitriolöl entsteht, wird folgende Constitutionsformel gegeben:



Die Bildung des Nitrophenols wäre demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen [1]:

$C_9 H_{14} SO_5 + HNO_3 = C_9 H_{10} (NO_2) OH + H_2 SO_4 + H_2 O.$

Das durch Reduktion[2] des Isopropylnitrophenols mit Zinn und Salzsäure erhaltene Amidophenol gab bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_9 H_{12}$, der zwischen 150° und 157° C. überdestillierte, während Cumol bei 152° C. und Normalpropylbenzol bei 157° C. siedet. Die Frage, ob hier aus Campfer die Darstellung eines Isopropyl- oder n-Propylnitrophenols gelungen ist, ist demnach offen zu lassen, wenn auch die überwiegende Entstehung des ersteren nach der von Widmann begründeten Annahme, die Campferarten seien Isopropylderivate, wahrscheinlicher ist.

---

[1]) Bull. soc. chim. 3 . 7,252.

[2]) Bull. soc. chim. 3 . 9,30.

Zu einem Isopropylphenol, dessen eine Methylgruppe der Seitenkette zu Karboxyl oxydiert ist, also zu einer Äthylphenolcarbonsäure gelangte Hlasiwetz[1] auf folgende Weise: Er kochte Phloretin mit Kalilauge und erhielt dabei neben obiger Säure Phloroglucin. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(OH)_3\,C_6\,H_2\,CO\,CH\,(CH_3)\,C_6\,H_4\,OH + H_2\,O =$$
$$OH\,C_6\,H_4\,CH\,CO_2\,HCH_3 + C_6\,H_6\,O_3.$$

F. Muhr[2] stellte nach der Burker'schen Methode zur Gewinnung aromatischer Ketonsäuren aus Cumol, Bernsteinsäure-Anhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung die Isopropylbenzoylpropionsäure $C_6\,H_4\begin{cases}CH\,(CH_3)_2\\CO-CH_2-CH_2-CO_2\,H\end{cases}$ dar.

Bei dem Versuch, dieselbe mit Jodwasserstoff zu Isopropylbuttersäure zu reducieren, zeigte sie dasselbe Verhalten, wie es von Victor Meyer[3] bei der Reduction der Trimethylbenzoylpropionsäure beobachtet wurde. Sie spaltete sich in Bernsteinsäure und Cumol.

Das Cumylchlorphosphin ist von Michaelis[4] nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion aus Cumol, Phosphortrichlorid und wenig Chloraluminium dargestellt worden. Eine Entwicklung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, wie sie unter dem Einfluss des Chloraluminiums möglich gewesen wäre, fand hierbei nicht statt, dagegen war insofern eine Komplikation bei der Reaktion nachgewiesen worden, als aus dem in Petroläther unlöslichen Rückstand beim Zersetzen mit Wasser eine Dicumylphosphinsäure $(C_9\,H_{11})_2\,PO\,OH$ und ein Aluminiumderivat derselben $(C_9\,H_{11})_2\,PO\,Al\,(OH)_2$ isoliert werden konnte.

---

[1]) Jahresber. über Chemie 1855,700.
[2]) Ber. 28,3217.
[3]) Ber. 28,1270.
[4]) Ann. 294,48.

Aus dem Cumylchlorphosphin, einer bei 268° bis 270° C. siedenden Flüssigkeit, wurde in bekannter Weise mit Wasser die cumylphosphinige Säure und im Chlorstrome das Tetrachlorphosphin, aus letzterem mit schwefliger Säure das Cumyloxychlorphosphin und mit Wasser die krystallinische Cumylphosphinsäure erhalten.

Die letztere zeigte bei der Oxydation ein interessantes Verhalten. Mit der zur Bildung der Oxyisopropylphénylphosphinsäure berechneten Menge Kaliumpermanganat wurde sie in diese Säure übergeführt, ganz analog dem von Richard Meyer beobachteten Verhalten der p-Cumolsulfosäure. Wie bei der Oxyisopropylbenzolsulfosäure zeigte sich bei der Oxyisopropylphenylphosphinsäure die Unbeständigkeit der Oxyisopropylgruppe beim Erhitzen. Sie verlor Wasser, und es entstand eine Allylphenylphosphinsäure.

Zu complicierten Resultaten führte die Oxydation der Cumylphosphinsäure mit der zur Bildung der Benzophosphinsäure nötigen Menge Kaliumpermanganat Neben der obigen Oxyisopropylphenylphosphinsäure entstand eine Verbindung der letzteren mit Benzophosphinsäure, ein Ester von der Formel:

$$C_6 H_4 . CO_2 HPO_3 (C_9 H_{10} PO_3 H_2)_2$$

und eine Trioxyisopropylphenylphosphinsäure:

$$C_6 H_4 \begin{cases} CO_2 C_9 H_{11} PO_3 H_2 \\ PO_3 (C_9 H_{11} PO_3 H_2)_2. \end{cases}$$

Auch mit Chromsäure war eine Benzophosphinsäure nicht zu erhalten.

Im Anschluss an diese Arbeiten unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Professor Töhl, einige weitere Derivate des Cumols, vor allem Nitrierungsprodukte der Cumolsulfosäuren darzustellen, sowie das bekannte Nitrocumol und Dinitrocumol näher zu untersuchen. —

Zum Schluss sei es mir gestattet, auf das Cuminol und die Cuminsäure, als Ausgangsprodukte zur Darstellung des Cumols, näher einzugehen.

Im Römisch-Kümmelöl ist es der Gehalt an Cuminol, dem Aldehyd der Cuminsäure, welches bei der Oxydation die Entstehung der letzteren verursacht. (Cahours).

Das Cuminol ist eine nach Kümmelöl riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 237° C. Es wird aus Römisch-Kümmelöl durch Destillation gewonnen[1] und vermittelst seiner Verbindung mit Natriumbisulfit gereinigt.

Die Zahl der Verbindungen, zu deren Darstellung das Cuminol diente, ist gross. Seine Synthesen aus Cymol, als dessen Derivat es ja aufzufassen ist und umgekehrt, der Übergang von Cuminol- zu Cymolderivaten sollen am Schluss im Zusammenhange mit den Beziehungen der Cuminsäure zu Cymol erörtert werden. Hier seien zunächst einige andere Derivate des Cuminols erwähnt.

Church[2] beobachtete, dass Natrium sich im Cuminol, das in Toluol gelöst war, auflöste, ohne dass Wasserstoffentwicklung stattfand. Es bildete sich Cuminolnatrium und Natriumcuminalkoholat nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_{12}O + 2\,Na = C_{10}H_{11}ONa + C_{10}H_{13}ONa.$$

Aus Cuminolkalium und Cuminylchlorid ($C_{10}H_{11}OCl$) stellte Cahours Bicuminyl $(C_{10}H_{11}O)_2$ dar, ein schweres Öl, das mit wenig Kali zu Cuminsäure und Cuminol zerfällt.

Engelhardt[3] erhielt aus Cuminol mit Phosphorpentachlorid das Cumenylchlorid $C_3H_7C_6H_4CHCl_2$.

---

[1]) Kraut. Ann. 92,67.
[2]) Ann. 128,300.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1869,43.

Wörner[1] sättigte eine alkoholische salzsaure Lösung von Cuminol bei — 15° C. mit Schwefelwasserstoff und erhielt einen Trithiocuminaldehyd.

Fileti[2] erhielt beim Einleiten von Salzsäure in Cuminol bei Gegenwart von Cyankalium und Wasser die Isopropylphenylglycolsäure.

Durch Vereinigung von Cuminol mit Glucose gelangte Schiff[3] zu der Verbindung $C_{10} H_{12} O — C_6 H_{12} O_6$.

Während, wie schon erwähnt, die Oxydation von Cuminol mit Chamäleonlösung, auch mit verdünnter Salpetersäure zu Cuminsäure führt, wird es von Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure oxidiert.[4]

Die Reductionsprodukte des Cuminols sind mannigfaltiger Natur. Mit alkoholischem Kali hat Kraut daraus den Cuminalkohol[5] erhalten, der sich mit Zinkstaub zu Cymol[6] reducieren lässt.

Natriumamalgam[7] in ätherischer Lösung sowie Zink und alkoholische Salzsäure[8] reducierten unter gleichzeitiger Kondensation zu Hydrocuminoïn:

$$C_3 H_7 C_6 H_4 CH (OH) CH (OH) C_6 H_4 C_3 H_7,$$

bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure[9] entstand letzteres nur in geringer Menge, das Hauptprodukt der Reduktion war Desoxycuminoïn:

$$C_3 H_7 C_6 H_4 CH_2 — CO C_6 H_4 C_3 H_7.$$

Ein Polymeres des Cuminols[10], das Fehling'sche Lösung stark reducierende Cuminoïn

$$C_3 H_7 C_6 H_4 CH (OH) CO C_6 H_4 C_3 H_7$$

---

[1]) Ber. 29,150.
[2]) Ber. 24. R. 209.
[3]) Ann. 244,22.
[4]) Ann. 121,87.
[5]) Ann. 92,66.
[6]) Ann. 192,224.
[7]) Claus. Ann, 137,104.
[8]) Raab. Ber. 10,54.
[9]) Böster. Ber. 14,325.
[10]) Ber. 14,323.

erhielt Bösler aus Cuminol beim Behandeln mit Cyankalium in alkoholischer Lösung.

Aus der grossen Reihe der Cuminol-Kondensationsprodukte seien eine Anzahl herausgegriffen.

So die Vereinigung des Cuminols mit Aminbasen[1] wie Anilin, Toluidin, Amidophenol, Amidodimethylanilin, Amidodiphenylamin[2], Amidobenxylalkohol[3] zu den entsprechenden Cuminverbindungen, die sich mit Natriumamalgam leicht zu den gesättigten Cuminylverbindungen reducieren liessen.

Mit Ammoniak entsteht Hydrocuminamid[4], das bei der Reduktion in Isopropylbenzylamin $C_3 H_7 C_7 H_6 NH_2$ neben Diisopropylbenyzlamin übergeht.

Mit Amidothymol[5], das durch Reduction von Nitrosothymol mit Phenylhydrazin erhalten war, entsteht die Verbindung:

$$C_3 H_7 CH_3 OH C_6 H_2 N = CH C_6 H_4 C_3 H_7.$$

Mit Stilbendiamin[6] geht die Kondensation nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 CH NH_2 \\ | \\ C_6 H_5 CH NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} HOC C_6 H_4 C_3 H_7 \\ \\ HOC C_6 H_4 C_3 H_7 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 CHN = HC C_6 H_4 C_3 H_7 \\ | \\ C_6 H_5 CHN = HC C_6 H_4 C_3 H_7 \end{array} + 2 H_2 O.$$

Mit Benzoïnhydrazin[7], das aus Benzoïn und Hydrazinhydrat dargestellt war, entsteht die Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 C HOH \\ | \\ C_6 H_5 C NN = CH C_6 H_4 C_3 H_7. \end{array}$$

---

[1]) Uebel. Ber. 21. R. 632.
[2]) Heusche. Ber. 23. R. 103.
[3]) Paal. Ber. 25,2972.
[4]) Uebel, Ber, 21. Rep. 632.
[5]) Plancher, Ber. 29. R. 294.
[6]) Grossmann, Ber. 22. 2303.
[7]) Curtius, Ber. 28. R. 995.

Mit Acetamid[1] entsteht Cumylendiacetamid, mit Harnstoff[2] Cumindiureïd.

Mit Säureanhydriden und Natriumacetat entstehen vom Cumolrest $(CH_3)_2 CH C_6 H_4$ substituierte ungesättigte Fettsäuren wie Cumenylacrylsäure[3] und Cumenylcrotonsäure[4].

Aus α-Toluylsäure und Cuminol[5] beim Erhitzen mit $^1/_3$ des Gewichtes an Natriumacetat auf 250° C. entsteht das Isopropylstilben

$$C_3 H_7 C_6 H_4 CH = CH C_6 H_5.$$

Aus Acetessigester[6], Harnstoff und Cuminol entsteht eine Verbindung, die entweder als β-Cuminuramidobuttersäureester aufzufassen ist:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \\ C = N. CO. N = CH C_6 H_4 C_3 H_7 \\ | \\ CH_2 - COO C_2 H_5 \end{array}$$

oder als β-Cuminuramidocrotonsäureester:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C - NH. CO. N = CH C_6 H_4 C_3 H_7. \\ \| \\ CH - COO C_2 H_5. \end{array}$$

Aus β-Naphtylamin[7] mit Brenztraubensäure und Cuminol entsteht die

Cumyl-β-Naphtocinchoninsäure

$$C_{10} H_6 \begin{cases} N = CH C_6 H_4 C_3 H_7, \\ C = CH_2 \\ | \\ COO H \end{cases}$$

---

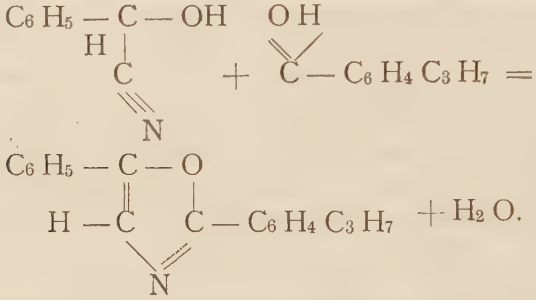
1) Raab. Ber. 8. 1150.
2) Biginelli. Gazz. chim. 23, 372.
3) Widmann. Ber. 19, 255.
4) Perkin Jahresber. 1877. 791.
5) Michael. Amer. chem. Journ. 1. 314.
6) Biginelli. Ber. 24, 1319.
7) Doebner. Ber. 27. 2030.

Mit 2 Molekülen β-Oxy-α-naphtachinon[1] entsteht Cumylendioxynaphtachinon

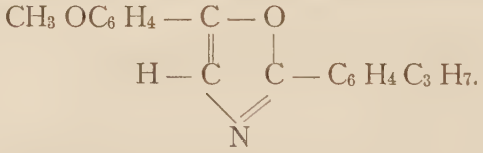
$$C_3H_7C_6H_4CH=(C_{10}H_5[OH]O_2)_2$$

Analog findet die Reaktion mit Hydronaphtachinon[2] statt.

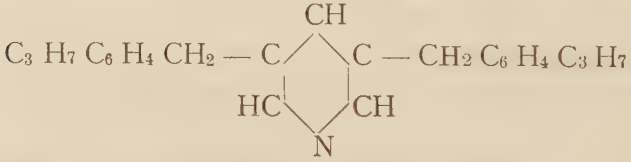
Aus Mandelsäurenitril[3] und Cuminol entsteht beim Einleiten von Salzsäure β-Phenyl-α-propylphenyloxazol



Analog mit Anisaldehydcyanhydrin das Oxazol



Aus Benzoylpiperidin[4] und Cuminol entsteht hauptsächlich das ββ-Dicuminylpyridin



ausserdem Cuminylpyridin und Tricuminylpyridin.

Das erstgenannte Produkt liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die ββ-Dibenzoylpyridindicarbonsäure

$$C_5H_3N(COC_6H_4COOH)_2.$$

---

[1]) Hooker. Ber. 27. R. 467.
[2]) Wurgraft. Ber. 27. R. 575.
[3]) Minovici. Ber. 29. 2101.
[4]) Rügheimer. Ber. 27. R. 651.

Die von Cahours durch Oxydation des Römisch-Kümmelöls erhaltene p-Cuminsäure krystallisiert in triklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 116° C, während die, wie oben beschrieben, von Claus und Schulte dargestellte o-Cuminsäure bei 124° C schmilzt.

p-Cuminsäure[1] ist auch aus Bromcumol mit Kohlensäure und Natrium erhalten worden. So dargestellt, zeigte sie den Schmelzpunkt von 110° C, verhielt sich aber sonst genau wie die anders dargestellte Säure.

Diese Darstellungsweise ist bemerkenswert, da durch sie die Constitution der Cuminsäure sowohl was die Parastellung des Carboxyls, als was den Isopropylcharakter des Alkyls anbetrifft, bewiesen worden ist.

Reduction[2] von Propenylbenzoesäure

$$CH_3\,CH = CH - C_6\,H_4\,CO_2\,H$$

mittels Natriumamalgam führte ebenfalls zu Cuminsäure.

Das Amid[3] der p-Cuminsäure erhielt Gattermann durch Einwirkung von Chloraluminium auf Isopropylbenzol und Carbamidchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

Durch Überführen dieses Amides in das Cumonitril und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische ammoniakalische Lösung des letzteren entsteht das Thiocuminamid[4].

Salze, Ester, substituierte Amide der p-Cuminsäure sind in grosser Zahl bekannt, ebenso ein- und zweifach substituierte Halogen-, Nitro- und Amidoderivate, sowie die Sulfocuminsäure.

Das Cuminsäureanhydrid ist dargestellt worden, und aus Cuminylchlorid und Baryumsuperoxydhydrat[5] das beim Erhitzen sehr explosive Superoxyd $(C_{10}\,H_{11}\,O)_2\,O_2$.

[1]) R. Meyer. Journ. f. prakt. Chem. 34, 100.
[2]) R. Meyer. 219, 279.
[3]) Ber. 20, 860.
[4]) Czumpelik. Ber. 2. 185.
[5]) Brodie. Jahresber. über Chem. 1863. 317.

Das Chlorid der Cuminsäure giebt nach Jacobsen[1] mit Glycocollsilber die Cuminursäure

$$C_{10} H_{11} ONH CH_2 CO_2 H.$$

Als Derivat[2] der o-Cuminsäure sei noch die o-Oxyisopropylbenzoesäure erwähnt, die, mit Jodwasserstoff reduciert, o-Jsopropylbenzoesäure liefert.

Die p-Oxyisopropylbenzoesäure[3] entsteht bei Oxydation der p-Cuminsäure mit alkalischer Chamäleonlösung; sie geht bei weiterer Einwirkung der letzteren in Terephtalsäure über.

An dem Isopropylcharakter der Cuminsäure und des Cuminols war kein Zweifel mehr möglich, sobald durch die Liebmann'sche Synthese die Constitution des Cumols erwiesen war. Die einfachen Beziehungen dieser Substanzen untereinander lagen infolge der erwähnten, keine Schwierigkeiten bereitenden Darstellungsweisen der einen aus der anderen auf der Hand. Andererseits waren schon seit lange vielfache Beziehungen des Cuminols und der Cuminsäure zum Cymol bekannt.

Letzteres ist im Jahre 1839 von Dumas und Peligot[4] durch Destillation des Kampfers mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt, dann von Gerhardt und Cahours[5] im Römisch-Kümmelöl entdeckt und darauf aus zahlreichen Produkten, wie Kampferarten, Terpenen, Carvol, Carvacrol, Thymol künstlich erhalten werden. Die Konstitution des Cymols musste daher einen Anhaltspunkt für den chemischen Charakter der letzteren in der Natur häufig vorkommenden Substanzen bieten.

---

[1]) Ber. 12, 1512.
[2]) Rothe. Ann. 248, 59.
[3]) R. Meyer. Ann. 219. 248.
[4]) Berzelius. Jahresber. 1839. 341.
[5]) Ann. 38, 10.

Infolge[1] der von Fittig, Schäffer und König[2], sowie von Jacobsen[3] und anderen nach der Fittig-schen Methode aus p-Bromtoluol, n-Propylbromid und Natrium ausgeführten Synthesen des n-Propyltuluols, und der darauf angestellten ausführlichen, vergleichenden Untersuchungen zwischen diesem Kohlenwasserstoff und dem natürlichen Cymol, sowie dem ebenfalls von ihnen dargestellten Isopropyltoluol, glaubten die genannten Forscher bewiesen zu haben, dass das Cymol ein n-Propylderivat sei. Die Überführbarkeit desselben, sowie des verwandten Thymols und Carvacrols zu Cuminol- und Cuminsäurederivaten machten die Annahme nothwendig, dass hier Umlagerungen der Propyl- in die Isopropylgruppe und umgekehrt vor sich gingen, die, wie es schien, durch die Änderungen hervorgerufen wurden, welche in dem zu C_3H_7 in der Parastellung befindlichen Radikal vorgenommen wurden. Wurde hier Methyl zu Carboxyl oxydiert, so entstand aus dem Normalpropyl das Isopropyl, wurde dagegen Carboxyl zu Methyl reduciert, aus dem Iso- das normale Propylderivat. Merkwürdig blieb immerhin, dass derartige Umlagerungen nicht beobachtet werden konnten, wenn statt des Methyl ein Äthyl, Acetyl, Propyl oder Isopropyl zu Carboxyl oxydiert wurde.

Für diese compliciert erscheinenden Vorgänge eine einfache Lösung zu finden, war Widmann[4] vorbehalten, und zwar diente ihm das Cumol dazu als Grundlage. Derselbe stellte nach der Fittig'schen Reaktion aus p-Bromcumol, Jodmethyl und Natrium das Isopropyltoluol dar und wies an der Hand vielfacher Derivate die Identicität des letzteren mit dem

---

[1]) Vergl. zum Folgenden Widmann. Ber. 24, 439 u. folg.
[2]) Ann. 149,334.
[3]) Ber. 11. 2049.
[4]) Ber. 24, 449.

natürlichen Cymol in einer Weise nach, dass ein Zweifel an dem Isopropylcharakter des Cymols nicht mehr möglich war. Zugleich machte er auf die charakteristischen Unterschiede des letzteren mit dem bekannten und von ihm ebenfalls nach der Fittig-schen Reaktion aus p-Bromtoluol und Normalpropylbromid dargestellten normalen Propyltoluol aufmerksam. Allen Vermutungen über stattfindende Umlagerungen der Propyl- in die Isopropylgruppe, welche, wie erwähnt, zur Erklärung der Überführbarkeit der Cymol- in die Cuminsäurederivate notwendig gewesen waren, war hierdurch der Boden entzogen worden. Für die Kenntnis der Konstitution, der Kampfer und Terpene waren die Widmann'schen Arbeiten ebenfalls insofern von Bedeutung, als auch diese demnach als Isopropylderivate anzusehen sind.

Die Beziehungen zwischen Cuminsäure und Cuminol einerseits und Cymol andererseits mögen hier noch zum Schluss einen Platz* finden:

1. Cuminalkohol[1] geht, wie schon erwähnt, beim Kochen mit Zinkstaub in Cymol über.

2. Cuminchlorid[2] aus Cuminalkohol und Salzsäure giebt beim Kochen mit Zink und Chlorwasserstoffsäure Cymol.

3. Nitrocumylenchlorid[3] giebt beim Kochen mit Zink und Chlorwasserstoffsäure Cymidin, das mit Cymol und Thymol korespondiert.

4. Cuminäther[4] giebt bei der Destillation Cuminol und Cymol.

---

*) Vgl. Widmann, Ber. 24, 454. Die Zusammeostellung ist den neueren Untersuchungen entsprechend vervollständigt worden.

[1]) Kraut. Ann. 192, 225.

[2]) Spica. Jahresber. 1879. 369.

[3]) Widmann. Ber. 15, 166; 19, 245.

[4]) Fileti, Gazz. chim. 14, 503.

5. Cuminol[1] lässt sich bei der Destillation über geschmolzenem Chlorzink zum Teil direct in Cymol überführen.

6. Cymol[2] geht im Organismus in Cuminsäure über.

7. Cymol[3], einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Cuminursäure über.

8. Cymol lässt sich auf künstlichem Wege mit Kaliumpermanganat, Salpetersäure oder Chromsäure nicht zu Cuminsäure oxydieren. Dagegen findet eine derartige Oxydation[4] statt beim Schütteln von Cymol mit Natronlauge oder Tetramethylammoniumoxyhydrat an der Luft, und

9. wenn man Cymol[5] in Natroncarbonatlösung, lose verschlossen, dem Tageslicht aussetzt.

10. Cymolsulfonsäure[6] giebt bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung Oxyisopropylsulfobenzoesäure.

11. Cymol[7] geht bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung in Oxyisopropylbenzoesäure über.

12. Thymol[8] giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat m-Oxycuminsäure.

13. Carvacrol[9] giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat o-Oxycuminsäure.

14. Cymol[10] giebt bei der Einwirkung des Chlors Cumylchlorid, das mit Cunimol und Cuminsäure korrespondiert.

---

[1]) Louguinine. Zeitschr. f. Chemie. 1867. 351.
[2]) Nemki. Ber. 5, 749. v. Gerichten 11, 369: Jacobsen 12, 512.
[3]) Jacobsen. Ber. 12. 1512.
[4]) Nemki. Ber. 14. 1144.
[5]) Schulz. Ber. 22. R. 452.
[6]) Meyer u: Bauer. Ber. 14. 1136. 2391.
[7]) Widmann. Ber. 19. 583.
[8]) Barth. Ber. 11. 1571. Widmnnn 19. 252.
[9]) Jacobsen, Ber. 11. 1061.
[10]) Errera. Gazz. chim. 14. 278.

15. Chlorcymol[1] und Bromcymol aus Thymol geht bei der Oxydation in Chlor- und Bromcuminsäure über.

16. Kaliumthymylsulfat[2] giebt bei der Oxydation mit Chamäleon m-Oxycuminsäure.

17. Kaliumcarvacrylsulfat[3] giebt bei derselben Behandlung p-Oxyisopropylsalicylsäure.

18. Nitrocymol[4] geht bei derselben Behandlung in o-Nitrooxyisopropylbenzoesäure über.

19. β-Cymolsulfamid[5] giebt bei der Oxydation mit Chromsänre Sulfamincuminsäure.

---

[1]) Fileti. Gazz. chim. 16.287.

[2]) Heymann u. König's Ber. 19,3304.

[3]) Ebenda.

[4]) Widmann u. Söderbaum. Ber. 21. 2126.

[5]) Widmann. Ber. 22,2274.

Experimenteller Teil.

Cumol (Isopropylbenzol).

$C_6H_5 — CH(CH_3)_2$.

Als verhältnismässig vorteilhafteste Synthese des Cumols erschien die nach der Friedel-Crafts'schen Methode schon mehrfach versuchte. Schulte[1], der sie genauer untersucht, giebt dazu folgende Vorschrift:

100 g Isopropylbromid und 1000 g Benzol werden in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gegeben. Zur Fernhaltung der atmosphärischen Feuchtigkeit wird dem Kühler ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt. In den Kolben werden 100 g Aluminiumchlorid in 3 Portionen in der Weise eingetragen, dass bei dem Zusatz der neuen Portion kaum noch Gasentwicklung stattfindet. Es ist darauf zu achten, dass jede Feuchtigkeit ferngehalten wird, da diese die Ausbeute beeinträchtigt. — Während der ganzen Reaction, die zwei bis drei Tage dauert, wird die Flüssigkeit zum gelinden Sieden erhitzt. Sobald zum Schluss die Gasentwicklung nachgelassen, wird der grösste Teil des Benzols auf dem Wasserbade abdestillert. Der Rückstand wird vom Aluminiumchlorid abgegossen und mit einer geringen Menge concentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Hierbei setzen sich die teerigen Produkte an den Wandungen des Gefässes ab. Die Flüssigkeit wird mit Wasser und stark verdünnter Sodalösung geschüttelt, um sie von den Säuren zu befreien, über

[1]) Inaug. Diss. Freiburg 1886.

Chlorcalcium getrocknet und der fractionierten Destillation unterworfen.

Die Ausbeuten, die ich bei diesem Verfahren erhielt, betrugen durchschnittlich 50 %.

Von der Annahme ausgehend, dass hohe Temperaturen bei der Kohlenwasserstoffsynthese[1] mit Chloraluminium die Bildung höherer Homologe des Kohlenwassserstoffs und andere unbeabsichtigte Nebenreactionen begünstigen, hat es Verley unternommen, die Reaction im luftverdünnten Raume vor sich gehen zu lassen, da es hierdurch ermöglicht wurde, niedrige Temperaturen einhalten zu können.

Um eventuell bessere Ausbeuten zu erzielen und die Reaction in kürzerer Zeit vor sich gehen zu lassen, wandte ich auch diese Modification der Friedel-Craftsschen Methode bei der Cumolsynthese an.

Nach vielfach angestellten Versuchen stellte sich folgendes Verfahren als das vorteilhafteste heraus:

In einem vollständig trockenen Kolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr kühlte ich 100 g Isopropylbromid und 500 g Benzol in einer Eis- und Kochsalzmischung soweit ab, bis sich an der Oberfläche eine Kruste von gefrorenem Benzol gebildet hatte, gab dann 50 g Chloraluminium zu und setzte das Chlorcalciumrohr mit der in Tätigkeit befindlichen Saugpumpe in Verbindung. Es fand sehr heftige Reaction statt, die nach 10 Minuten nachzulassen begann, worauf ich sie sofort unterbrach. Sollte die Flüssigkeit inzwischen zu stark gefrieren, so muss der Kolben aus der Kältemischung genommen werden.

Das Reactionsprodukt goss ich vom Aluminiumchlorid ab und behandelte es wie oben, doch befreite ich es vor dem Abdestilliren des Benzols von den Säuren.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. 3. Serie, Band 17—18. No. 20-21. S. 906—916.

Die Ausbeuten an Cumol betrugen bei dieser Methode im besten Falle 70%, nicht unter 60%. 20—25% des Isopropylbromids wurden dabei stets in Diisopropylbenzol übergeführt, doch bekam ich bei der Cumolsynthese unter gewöhnlichem Druck stets höhere Procentsätze an höheren Homologen des Cumols. Teerige Produckte traten bei den Vakuumreaktionen so gut wie gar nicht auf, die Flüssigkeit färbte sich nur schwach gelb.

Ein Gefrierenlassen eines Teils des Benzols schien durchaus nötig zu sein, da, wenn dies nicht der Fall war, die Ausbeuten an Cumol bedeutend schlechter, die an Diisopropylbenzol grösser wurden. Auch erwies es sich als notwendig, die Reaction zu beenden, sobald die äusserst heftige Gasentwicklung merklich nachliess. Sorgfältig ausgeführte Destillationen ergaben, dass bei der oben beschriebenen Synthese, also nach einer Einwirkungszeit von 10 Minuten nachweisbare Mengen von unveränderten Isopropylbromid kaum noch vorhanden waren, dagegen nahmen bei einer längeren Reactionszeit die Ausbeuten an Diisopropylbenzol bedeutend zu.

Es erschien vorteilhaft, ein Aluminiumchlorid zu verwenden, das nicht zu heftig reagiert.

Das so erhaltene Cumol stellte eine farblose, eigentümlich riechende, bei 152° — 153° C. siedende Flüssigkeit dar.

Para- und ortho-Nitrocumol.

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)_2\\NO_2\end{cases}$$

In 50 g Cumol trug ich unter sorgfältiger Eiskühlung und häufigem Umschütteln Salpetersäure tropfenweise so lange ein, bis die zuerst sich bildenden zwei Schichten in einander übergingen. Ich verwendete,

um zu heftige Reaction zu verhindern, eine Salpetersäure, die aus 2 Vol. rauchender und 1 Vol. concentrierter Salpetersäure hergestellt war. Das Nitrierungsgemisch schied beim Eingiessen in Eiswasser ein gelbes Öl ab, das im Scheidetrichter durch Waschen mit Wasser von der Hauptmenge der Säure befreit, in verdünnte Sodalösung gegossen und aus dieser mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Vom Wasser im Scheidetrichter getrennt, wurde es durch Erwärmen mit Chlorcalcium getrocknet.

Nach den in der Einleitung erwähnten Angaben von Constam und Goldschmidt ist das Öl ein Gemisch von o- und p-Nitrocumol.

Die Trennung dieser beiden Isomeren versuchte ich zunächst durch Fraktionieren des Öls bei gewöhnlichem Druck. Bei 230° C fing ein gelblich gefärbtes Öl an überzugehen, nachdem schon vorher unter Dunkelfärbung des Kolbeninhalts eine ziemlich kräftige Entwicklung roter Dämpfe von salpetriger Säure stattgefunden hatte, die während der Destillation zunahm. Wegen der durch diese partielle Zersetzung verursachten Verluste schien es nicht ratsam, das Fraktionieren unter diesen Umständen fortzusetzen.

Von gutem Erfolge waren dagegen die Desillationsversuche im Vakuum. Bei 16 mm Druck ging das Nitrocumol als hellgelbes Öl zwischen 110° und 137° C glatt über; ich führte deshalb eine sehr sorgfältige fractionierte Destillation der isomeren Nitrocumole aus, indem ich das Destillat jedesmal nach drei Graden gesondert auffing. Das Erhitzen des Kolbens bewirkte ich nicht durch die freie Flamme, sondern im Ölbade, dessen Temperatur ich allmählich von ungefähr 140° auf 170° C steigerte. Schon beim zweiten Fraktionieren fing das Thermometer bei 115°—117° C und dann bei 133° bis 134° C an, grössere Ruhe zu zeigen. Die Vermutung, dass dies die Siedepunkte der beiden Nitrocumole seien

wurde nach oftmals wiederholten Fraktionieren bestätigt. Es gelang, den grösseren Teil der Isomeren in vollständig reinem Zustande zu erhalten.

Beide Nitrocumole stellten darauf hellgelbe, sich an der Luft und am Licht nach wenigen Tagen rot bis braun färbende Öle dar, von denen das niedriger siedende einen stärkeren, das höher siedende, in bei weitem grösserer Menge entstandene, einen etwas schwächeren, sonst dem anderen ähnlichen Geruch zeigte.

Zur Konstitutionsbestimmung wurden 5 g des höher siedenden Öls in einem Kolben mit 9 g Kaliumbichromat und 12,4 g concentrirter Schwefelsäure, die mit 25 g Wasser verdünnt war, so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die rote Farbe der Lösung in ein reines Grün übergegangen war. Das nicht oxydierte Nitrocumol destillierte ich mit Wasserdämpfen über und engte die grüne Lösung auf dem Wasserbade ein. Den entstandenen Rückstand sammelte ich auf einem Filter und löste ihn in heisser Sodalösung. Auf Zusatz von Salzsäure fiel die entstandene Nitrobenzoesäure aus. Durch mehrmaliges Erhitzen mit Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure wurde schliesslich eine Nitrobenzoesäure erhalten, die den Schmelzpunkt 238° C zeigte, und von der 10 ccm Alkohol 0,009 g löste, die demnach p-Nitrobenzoesäure war. Folglich ist das bei 133° C unter 16 mm Druck siedende Öl p-Nitrocumol.

Der Versuch, das niedriger siedende Nitrocumol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu oxydieren, misslang. Beim Erhitzen desselben mit Kaliumpermanganat und Natriumhydroxyd auf dem Wasserbade während drei Tagen schied sich reichlich Braunstein ab, und es konnte nach dem Abfiltrieren des letzteren und genügendem Eindampfen der Flüssigkeit mit Salzsäure eine kleine Menge einer schwer löslichen Säure abgeschieden werden, die nach erfolgter Reinigung

durch ihren Schmelzpunkt von 147° C und ihre Löslichkeit in Alkohol (10 g Alkohol lösten 2,73 g Säure) sich als o-Nitrobenzoesäure charakterisierte. Das bei 117° C siedende Nitrocumol ist also o-Nitrocumol. Mit Chlorcalcium wurde bei der zuletzt beschriebenen Oxydation das Entstehen einer nicht unerheblichen Menge Oxalsäure nachgewiesen.

Stickstoffbestimmung des o-Nitrocumols.

0,0958 g Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt, ergaben bei 758 mm Druck und 19° C 7,2 ccm N, entsprechend 0,0082102 g N.

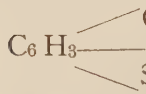
Berechnet:	Gefunden:
N = 8,49 %	8,61 %

Stickstoffbestimmung des p-Nitrocumols.

0,1433 g Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, ergaben bei 759 mm Druck und 19° C 10,4 ccm N, entsprechend 0,012008 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,49 %	8,33 %

Cumol-o-nitro-p-sulfosäure.



Um zunächst die p-Cumolsulfosäure darzustellen, wurden 100 g Cumol[1] in 250 g zur Hälfte rauchender und zur Hälfte concentrierter Schwefelsäure gelöst, unter Vermeidung von Erwärmung. Das Gemisch goss ich in Wasser und neutralisirte auf dem Wasserbade

1) Ber. 18. 1239.

mit kohlensaurem Baryum. Von schwefelsauren Baryum filtrierte ich heiss auf der Saugpumpe ab und kochte den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus. Das Filtrat liess ich fraktioniert krystallisiren und sammelte die Fraktionen so lange, als das Salz noch in wohlausgebildeten Blättchen auskrystallisierte. Das so erhaltene p-cumolsulfosaure Baryum löste ich in Wasser und fällte mit der molekularen Menge Schwefelsäure den Baryt aus. Nach dem Filtrieren vom schwefelsauren Baryum dampfte ich die freie Sulfosäure so lange auf dem Wasserbade ein, als noch Wasser verdampfte. Die Schale mit dem flüssigen Rückstande stellte ich auf Eis, wo derselbe bald zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte.

Die freie Cumolsulfosäure ist an der Luft sehr zerfliesslich. Zur Nitrierung brachte ich sie daher, um das Hinzukommen störender Wassermengen zu vermeiden, möglichst schnell, nachdem sie erstarrt war, in die dreifache Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure, in der sie sich beim Umschütteln auflöste. Unter guter Kühlung versetzte ich diese Lösung zuerst tropfenweise, dann in etwas grösseren Portionen so lange mit concentrierter Salpetersäure, als noch eine Erwärmung des Gemisches wahrgenommen werden konnte.

Das Nitrierungsgemisch goss ich unter Umrühren in mit Eisstücken versetztes und von aussen gekühltes Wasser. Es durfte das nur langsam geschehen, da sonst sehr leicht bei auftretender Erwärmung unter Entwicklung von roten Dämpfen eine Oxydation der Nitrocumolsulfosäure stattfand.

Zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure war die sonst übliche Methode des Abdampfens wegen der leichten Oxydierbarkeit der Substanz nicht brauchbar. Dagegen gelang es mir, durch wiederholtes Einleiten von schwefliger Säure in die kalte wässrige

Lösung und darauf folgendes Erwärmen auf dem Wasserbade die Salpetersäure fortzubringen.

Die Lösung neutralisierte ich darauf auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Baryum, saugte heiss vom schwefelsauren Baryum ab und erhielt nach genügendem Einengen das Baryumsalz der Nitrocumolsulfosäure in warzenförmigen Aggregaten, die ich durch Umkrystallisieren reinigte.

Die kochend heisse Lösung des Baryumsalzes versetzte ich mit der molekularen Menge Schwefelsäure, filtrierte vom schwefelsauren Baryt ab und engte auf dem Wasserbade ein, bis kein Wasser mehr verdampfte.

Die im Exsikkator vollständig getrocknete Säure löste ich in wasserfreiem Äther und erhielt sie nach dem Verdunsten des letzteren in farblosen Nadeln.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

An der Luft ist die Säure so zerfliesslich, dass sich eine Schmelzpunktbestimmung nicht mit Sicherheit ausführen liess.

Das bei 117° C bei 16 mm Druck siedende o-Nitrocumol löst sich in rauchender Schwefelsäure auf. Ich gab es in kleinen Portionen allmählich zur Schwefelsäure zu, da die Vereinigung unter recht kräftiger Erwärmung vor sich ging. Dann erwärmte ich das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und goss es in Wasser. Ich neutralisierte mit kohlensaurem Baryum, saugte vom schwefelsauren Baryum ab und überliess die Lösung nach genügendem Eindampfen der Krystallisation. Ich erhielt das oben erwähnte nitrocumolsulfosaure Baryum. Zur besseren Charakterisierung stellte ich daraus mittelst Natriumsalz und Sulfochlorid das Nitrocumolsulfamid dar, welches ebenso, wie das später zu beschreibende Sulfamid der oben durch Nitrierung der p-Cumolsulfosäure erhaltenen Säure bei 123° C schmolz.

Da also bei der Nitrierung der p-Cumolsulfosäure und bei der Sulfurierung des o-Nitrocumols dieselbe Nitrocumolsulfosäure entstand, so ist bewiesen, dass in ersterem Falle die NO_2 Gruppe in die Orthostellung zur Isopropylgruppe und in letzterem Falle die Sulfogruppe in die Parastellung (wenigstens hauptsächlich) zur Isopropylgruppe tritt. Ob hier auch nebenbei Cumol-o-nitro-o-sulfosäure entstanden war, konnte ich nicht konstatieren.

Cumol-o-nitro-p-sulfosaures Baryum,

$$\left(C_6H_3 \begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ NO_2 \\ SO_3 \end{cases} \right)_2 Ba + \tfrac{1}{2} H_2O$$

dessen Darstellung ich beschrieben, erhielt ich nach wiederholtem Umkrystallisieren in weissen, breitblättrigen, concentrisch gruppierten Nadeln, eventuell bei schnellem Abkühlen der Lösung in weissen Blättchen.

Das Salz ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich und enthält ½ Mol. Krystallwasser. In Alkohol, auch in kochendem, ist es schwer löslich.

Krystallwasserbestimmung.

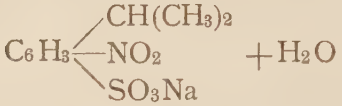
0,3287 g lufttrockner Substanz verloren, auf 200° C erhitzt, 0,0068 g Wasser.

Baryumbestimmung.

0,3287 g lufttrockner Substanz lieferten 0,1189 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0699 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 1{,}42\%$	2,07%
$Ba = 21{,}16\%$	21,27%.

Cumol-o-nitro-p-sulfosaures Natrium.



Das Baryumsalz wurde in kochendem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Glaubersalz versetzt und vom schwefelsauren Baryum abfiltriert. Nach genügendem Eindampfen krystallisierte es das Na-salz schön ausgebildeten, rechtwinkligen, farblosen Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Als Ausgangskörper für eine grössere Anzahl von Derivaten der Nitrosulfosäure stellte ich es auf einfachere Weise nach der Gattermann[1]schen Methode durch Aussalzen dar. Das beim Baryumsalz beschriebene Nitrierungsgemisch goss ich zu diesem Zwecke teilweise in eine gekühlte concentrierte Kochsalzlösung, in der das hierin sehr schwer lösliche Natriumsalz sich nach mehrstündigem Stehen nahezu vollständig abschied. Darauf filtrierte ich den Niederschlag an der Saugpumpe und zog das Natriumsalz mit kochendem Alkohol aus.

Es krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,4989 g lufttrockner Substanz verloren, auf 190° C erhitzt, 0,0339 g Wasser.

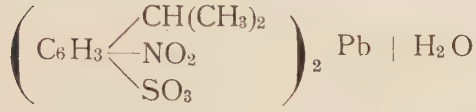
Natriumbestimmung.

0,4989 g lufttrockner Substanz ergaben 0,1216 g Na_2SO_4, entsprechend 0,0394 g Na.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}31\%$	$6{,}79\%$
$Na = 8{,}07\%$	$7{,}9\%$.

[1]) Ber. 24, 2121.

Cumol-o-nitro-p-sulfosaures Blei.



Einen Teil der beim Baryumsalz beschriebenen, von Salpetersäure befreiten Lösung neutralisierte ich mit kohlensaurem Blei, filtrierte ab und liess nach dem Eindampfen krystallisieren.

Das nitrocumolsulfosaure Blei krystallisiert in weissen Blättchen oder kleinen Nädelchen in warzenförmigen Aggregaten mit 1 Mol. Krystallwasser. Es ist in kaltem Wasser viel leichter löslich, als das Baryumsalz.

Krystallwasserbestimmung.

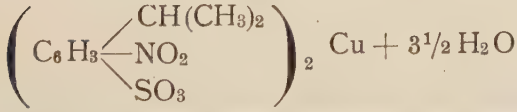
0,2760 g lufttrockner Substanz verloren, auf 150° C erhitzt, 0,0078 g Wasser.

Bleibestimmung.

0,2760 g lufttrockner Substanz lieferten 0,1206 g $PbSO_4$, entsprechend 0,0803 g Pb.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 2{,}53\%$	$2{,}83\%$
$Pb = 28{,}93\%$	$29{,}17\%$.

Cumol-o-nitro-p-sulfosaures Kupfer.



Die heisse Lösung des Baryumsalzes versetzte ich mit der berechneten Menge Kupfersulfat und liess nach dem Filtrieren krystallisieren.

Das Kupfersalz bildet hellgrüne, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die mit $3^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisieren.

Krystallwasserbestimmung.

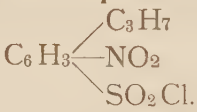
0,1948 g lufttrockner Substanz verloren, auf 130° C erhitzt, 0,0192 g Wasser.

Kupferbestimmung.

0,1948 g lufttrockner Substanz lieferten 0,0196 g Cu in 0,0246 g CuO.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,26%	9,86%
Cu = 10,26%	10,06%

Cumol-o-nitro-p-sulfochlorid.



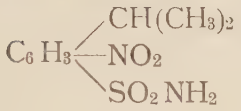
Das nicht zu trockene Natriumsalz verflüssigte sich beim Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid unter starker Wärmeentwicklung und Salzsäureentwicklung zu einem Gemisch von Sulfochlorid, Kochsalz und Phosphoroxychlorid. Letzteres Gemenge goss ich in Eiswasser. Das sich ölig abscheidende Sulfochlorid liess sich durch Filtrieren und Ausspülen des Filters mit Wasser von der anhaftenden Säure befreien. Im Exsikkator getrocknet, nahm ich es mit Äther auf und erhielt es bei langsamem Verdunsten des letzteren in grossen farblosen Tafeln, die in Äther und Alkohol leicht löslich sind und bei 38° C schmelzen.

Chlorbestimmung.

0,2736 g exsikkatortrockner Substanz lieferten 0,1504 g AgCl, entsprechend 0,0372 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,47%	13,58%.

Cumol-o-nitro-p-sulfamid.



Beim Erwärmen des zerriebenen Sulfochlorids mit 20%iger Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade erhielt ich nach dem Verdunsten des Ammoniaks das Sulfamid. In verdünntem Alkohol gelöst, krystallisiert es nach einiger Zeit in schönen Blättchen, die nach häufigem Umkrystallisieren glänzend weiss wurden.

Das Sulfamid ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich.

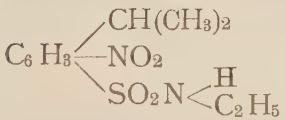
Der Schmelzpunkt liegt bei 123° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1762 g exsikkatortrockner Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 745 mm Druck und 13° C 17,4 ccm N, entsprechend 0,020105 g N.

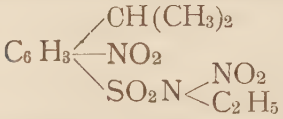
Berechnet:	Gefunden:
N = 11,48%	11,41%.

Cumol-o-nitro-p-sulfäthylamid.



Beim Zusammenreiben von 1 Mol. Sulfochlorid mit 2 Mol. Äthylamin in 33½%iger Lösung unter Erwärmung erhielt ich das Sulfäthylamid. Nach dem Aufnehmen mit Äther und Verdunsten des letzteren blieb es als gelbliche syrupartige Flüssigkeit zurück, die nicht fest zu erhalten war.

Cumol-o-nitro-p-sulfäthylnitramid.



Im Sulfäthylamid liess sich das an das Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom leicht durch NO_2 ersetzen.

Ich trug zu dem Zwecke die Substanz in rauchende Salpetersäure ein, in der sie sich sofort ohne Entwicklung roter Dämpfe löste. Beim Eingiessen in Eiswasser schieden sich aus dem Gemisch ölige Tropfen ab. Letztere befreite ich durch Waschen mit Wasser von anhaftender Säure, wobei sie bald zu einer festen Masse erstarrte.

In verdünntem Alkohol gelöst, krystallisierte das Sulfäthylnitramid nach einigen Stunden in weissen, seidenweichen Blättchen aus.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

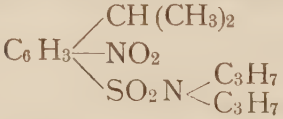
Der Schmelzpunkt liegt bei 103° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1738 g exsikkatortrockner Substanz ergaben, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 761 mm Druck und 11° C 18,9 ccm N, entsprechend 0,022593 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,25%	13,00%.

Cumol-o-nitro-p-sulfodipropylamid.



entstand beim Zusammenreiben von einem Molekül Sulfochlorid und zwei Molekülen Dipropylamin.

Aus verdünntem Alkohol, unlöslich krystallisiert es in derben farblosen Nadeln.

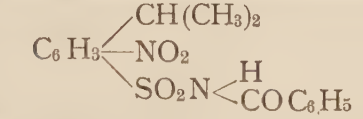
Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Es schmilzt bei 81° C.

Stickstoffbestimmung.

0,2830 g exsikkatortrockner Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 768 mm Druck und 15° C 20,5 ccm N, entsprechend 0,024267 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,56%	8,58%

Cumol-o-nitro-p-sulfobenzoylamid.



In einem kleinen Kolben erhitzte ich ein Molekül Sulfamid mit einem Molekül Benzoylchlorid im Ölbade. Das Gemisch begann bei ungefähr 70° C zu schmelzen und bei 130° C Salzsäure zu entwickeln. Unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf 150° C endete die Reaction nach ungefähr ¾ Stunden. Das beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrende dunkelgefärbte Reactionsproduct krystallisierte ich wiederholt aus siedendem Alkohol um und erhielt es schliesslich in glänzenden, weissen langen, sehr feinen und seidenweichen Nadeln.

Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, nicht in Wasser und schmilzt bei 153° C.

Das Benzoylsulfamid hat die Eigenschaften einer Säure. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier. Es löst sich beim Kochen mit wässriger Kaliumkarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung.

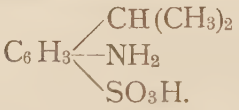
Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes, das in weissen Blättchen krystallisiert, erhielt ich mit Silbernitrat das Silbersalz als weissen in Wasser unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Stickstoffbestimmung.

0,2105 g exsikkatortrockner Substanz lieferten, nach nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 760 mm Druck und 12° C 14,5 ccm N entsprechend, 0,017212 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,05%	8,18%.

Cumol-o-amido-p-sulfosäure.



10 g cumolnitrosulfosaures Baryum führte ich durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Ammonium in das Ammoniumsalz über und dampfte die Lösung des letzteren nach dem Abfiltrieren vom kohlensauren Baryum zur Trockne ein.

Den Rückstand nahm ich mit concentrierter Ammoniakflüssigkeit auf und leitete mehrere Stunden Schwefelwasserstoff ein. Dann erhitzte ich die Lösung eine Viertelstunde am Rückflusskühler und leitete abermals eine Stunde lang Schwefelwasserstoff durch und dampfte schliesslich zur Trockne ab.

Die Lösung, die ich beim Auskochen des letzteren Rückstandes erhalten, säuerte ich mit Salzsäure an, wobei die Amidosulfosäure ausfiel.

Durch wiederholtes Lösen in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure erhielt ich sie schliesslich rein in weissen, glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, in Alkohol und Äther ganz unlöslich sind.

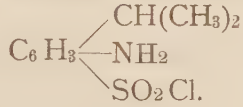
Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sich die Säure, ohne zu schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,3611 g trockner Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten bei 755 mm Druck und 12° C 19,6 ccm N, entsprechend 0,02311 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,51%	6,4%.

Cumol-o-amido-p-sulfochlorid.



Das beim Lösen von der Amidosulfosäure in Sodalösung erhaltene Natriumsalz rieb ich mit Phosphorpentachlorid in einem Porzellanmörser zusammen in der Weise, dass ich abwechselnd kleine Portionen etwas befeuchteten Natriumsalzes und Fünffachchlorphosphors zugab.

Das aus Äther umkrystallisierte Chlorid erhielt ich in schwach gefärbten derben Krystallen, die sich, auf 156° C erhitzt, zersetzten, ohne zu schmelzen.

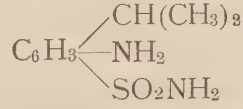
Das Sulfochlorid ist in Äther und Alkohol leicht löslich.

Chlorbestimmung.

0,1927 g exsikkatortrockner Substanz lieferten 0,1151 g Ag Cl, entspreehend 0,0285 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,20%	14,78%.

Cumol-o-amido-p-sulfamid



erhielt ich beim Erwärmen des Sulfochlorids mit concentrierter Ammonikflüssigkeit.

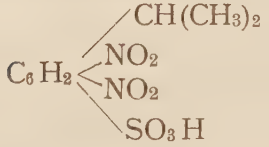
Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in weissen Blättchen, die nicht unzersezt schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1624 g exsikkatortrockener Substanz lieferten, nach der Metode von Dumas verbrannt, bei 754 mm Druck und 13° C 18,4 ccm N, entsprechend 0,021566 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,08%	13,28%.

Cumol-o-o-dinitro-p-sulfosäure.



Während ich oben die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf p-Cumolsulfosäure in der Kälte untersucht hatte, liess ich nunmehr ein Gemisch von Cumolsulfosäure und Salpetersäure in der Wärme aufeinander reagieren. Die Einwirkung ist hierbei eine so tiefgehende, dass nicht nur zwei Nitrogruppen in die Sulfosäure eintreten, sondern dass in einem Teile der letzteren die Sulfogruppe vom Benzolkern abgespalten wird. Es entsteht Dinitrocumol, das sich als Öl abschied.

Zur Ausführung der Reaktion löste ich, wie bei derDarstellung der Cumolmononitrosulfosäure beschrieben p-Cumolsulfosäure in rauchender Schwefelsäure und fügte, ohne für Abkühlung zu sorgen, rauchende Salpetersäure zu. Da die Einwirkung leicht zu heftig wird und zu Oxydationen der Substanz führt, gab ich die Salpetersäure zuerst allmählich unter Umschütteln und erst als die Hauptreaktion beendet war, in grösseren Portionen zu. Dann erwärmte ich auf dem Wasserbade, wobei wieder eine heftige Reaktion stattfand. Mit dem

Zusatz von Salpetersäure fuhr ich solange fort, als noch eine nennenswerte Einwirkung zu bemerken war.

Das gekühlte Gemisch goss ich langsam unter Umrühren in Eiswasser, wobei sich das oben erwähnte Dinitrocumol als gelbes Öl abschied. Nachdem ich die Lösung von lezterem durch Abgiessen getrennt, neutralisierte ich sie sofort mit Baryumkarbonat und saugte vom schwefelsauren Baryum heiss ab.

Das Filtrat dampfte ich zur Trockene ein und trennte das dinitrosulfosaure Baryum vom Baryumnitrat durch Ausziehen mit siedendem Alkohol.

Die freie Dinitrosulfosäure erhielt ich aus dem Baryumsalz, dessen Lösung ich mit der molekularen Menge Schwefelsäure versetzte.

Die nach dem Verdampfen der wässrigen Lösung im Exsikkator getrocknete und in Äther aufgenommene Säure krystallisierte nach Verdunsten des letzteren in Nadeln.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich und an der Luft sehr zerfliesslich. Schmelzpunktbestimmungen gaben keine sicheren Resultate.

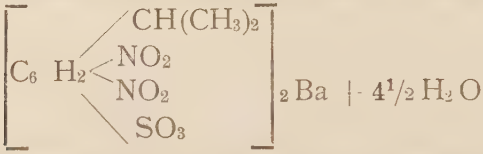
Beim Erhitzen einer Lösung von Cumolnitrosulfosäure in rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade und allmählichem Eintragen von rauchender Salpetersäure erhielt ich die Dinitrosulfosäure in besserer Ausbeute, da die Reaktion ruhiger verläuft.

Abscheidung von Dinitrocumol wurde hier ebenfalls in bedeutender Menge beobachtet. Das Dinitrocumol löst sich zwar leicht in rauchender Schwefelsäure, alle Versuche, auf diese Weise Dinitrocumolsulfosäure zu erhalten, schlugen jedoch fehl.

Einen Nachweis der Konstitution der Dinitrocumolsulfosäure habe ich nicht geführt. Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass eintretende saure Radikale, wie NO_2, sich im Benzolkern in die Metastellung zu

anderen sauren und in die Ortho- oder Parastellung zu Alkylradikalen stellen. Da in der Cumol-o-nitro-p-sulfosäure die zweite Orthostelle neben der Isopropylgruppe die einzige Stelle ist, die diesen Bedingungen genügt, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass eine Cumol-o-o-dinitro-p-sulfosäure entstanden ist.

Cumol-o-o.dinitro-p-sulfosaures Baryum.



dessen Darstellung ich beschrieben, erhielt ich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser in bis zu zwei Centimeter langen breiten Nadeln oder kleinen weissen Blättchen, die ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Es krystallisiert mit $4^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

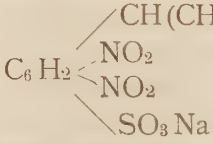
0,4773 g lufttrockner Substanz verloren, auf 190° C erhitzt, 0,0486 g Wasser.

Baryumbestimmung.

0,4773 g lufttrockner Substanz ergaben 0,1388 g $BaSO_4$, entsprechend 0,08161 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,17%	10,18%
Ba = 17,21%	17,10%.

Cumol-o-o-dinitro-p-sulfosaures Natrium.



erhielt ich aus der Lösung des Baryumsalzes beim Versetzen mit der berechneten Menge Natriumsulfat.

Es krystallisiert aus Wasser in farblosen regelmässigen feinen Täfelchen ohne Krystallwasser.

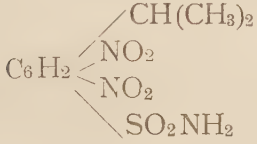
Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Natriumbestimmung.

0,2837 g lufttrockner Substanz lieferten 0,0631 g Na_2SO_4, entsprechend 0,020439 g Na.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 7,37%	7,20%

Cumol-o-o-dinitro-p-sulfamid.



Beim Zusammenreiben des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid im Porzellanmörser erhielt ich ein flüssiges Reactionsgemisch, aus dem sich beim Eingiessen in Eiswasser das Sulfochlorid als fester Körper ausschied.

Als ich dieses mit concentriertem Salmiakgeist auf dem Wasserbade erwärmte, löste es sich, schied sich aber beim Verdunsten des Ammoniaks in gelben Blättchen aus.

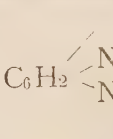
Aus verdünntem Alkohol krystallisierte das Sulfamid in feinen weissen, glänzenden Blättchen, die bei 203° C schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1588 g exsikkatortrockner Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 759 mm Druck und 9° C 19,3 ccm N, entsprechend 0,023183 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,53%	14,60%.

Cumol-o-nitro-o-amido-p-sulfosäure.



In eine alkoholische mit concentrierter Ammoniakflüssigkeit versetzte Lösung der Dinitrosulfosäure leitete ich einige Stunden Schwefelwasserstoff ein.

Dann erhitzte ich einige Zeit am Rückflusskühler und wiederholte das Einleiten von Schwefelwasserstoff und das Erhitzen. Die Flüssigkeit dampfte ich zur Trockne ein, zog mehrmals mit siedendem Wasser aus und filtrierte vom Schwefel ab.

Aus der hinreichend eingeengten Lösung schied ich mit Salzsäure die freie Nitroamidosäure aus reinigte sie durch Lösen in Sodalösung und Fällen mit Salzsäure, sowie Auswaschen mit kaltem Wasser.

Die Säure krystallisiert in weissen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

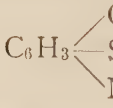
Im Röhrchen erhitzt, zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,2017 g exsikkatortrockner Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, 17,4 ccm N, entsprechend 0,020409 g N, bei 761 mm Druck und 15° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,77%	10,12%

Cumol-p-nitro-o-sulfosäure.



50 g Cumol erhitzte ich vier Tage lang mit 125 g Schwefelsäurehydrat auf dem Wasserbade. Es entsteht

hierbei Cumol-o-sulfosäure neben Cumol-p-sulfosäure. Das in Wasser gegossene Sulfurierungsgemisch neutralisierte ich mit Baryumkarbonat, filtrierte vom schwefelsauren Baryum heiss an der Saugpumpe ab und liess die Lösung fraktioniert krystallisieren. Es krystallisierten zunächst einige Fraktionen in grossen weissen, seidenglänzenden Blättchen, die aus dem mit 1 Molekül krystallisierenden cumol-p-sulfosauren Baryum bestanden. Dann eine Anzahl von Fraktionen in warzenförmigen Aggregaten, die aus einem Gemisch der ersteren Blättchen und des in weissen warzenförmig zusammengelagerten Nädelchen krystallisierenden cumol-o-sulfosauren Baryums (+ $3^1/_2 H_2O$) bestanden. Mit jeder neuen Fraktion wurde ihr Gehalt an letzterem grösser und schliesslich überwiegend.

Durch eine Kombination von wiederholtem Ausziehen mit wenig kaltem Wasser und Krystallisierenlassen gelang es mir, das orthosulfosaure Salz rein zu erhalten.

So günstige Ausbeuten, wie Schulte[1], welcher angiebt, dass bei diesem Verfahren 80% der Gesammtausbeute an cumolsulfosaurem Salz aus leicht löslichem Salz bestehen, konnte ich nicht erzielen. Meine wiederholt angestellten Versuche ergaben durchschnittlich 65%.

Die Lösung des o-cumolsulfosauren Baryums befreite ich mit der molekularen Menge Schwefelsäure vom Baryt und durch Abdampfen und Absaugen im Exsikkator vom Wasser.

Die freie Säure nitrierte ich auf dieselbe Weise, wie die p-Cumolsulfosäure, mit concentrierter Salpetersäure unter Eiskühlung.

Nachdem ich das mit Wasser verdünnte Nitrierungsgemisch mit schwefliger Säure von der überschüssigen Salpetersäure befreit, neutralisierte ich mit Baryum-

[1]) Inaug. Diss. Freiburg 1886.

karbonat, filtrierte an der Saugpumpe heiss vom schwefelsauren Baryt ab und liess das Filtrat wiederum fraktioniert krystallisieren.

Die so erhaltenen Fraktionen krystallisierte ich wiederholt zuerst aus siedendem Alkohol, dann aus Wasser, um, bis die Krystalle vollständig weiss geworden waren. Es zeigte sich schliesslich ein auffallender Unterschied in der Krystallform und Wasserlöslichkeit der ersten und der nur in sehr geringer Menge erhaltenen allerletzten Fraktionen.

Ich untersuchte zunächst die ersten Fraktionen, soweit sie an Krystallform und Wasserlöslichkeit gleich waren.

Die Analyse zeigte einen Baryumgehalt, der die Annahme, das Salz sei cumolnitrosulfosaures Baryum, bestätigte.

Beim Versetzen der Lösung dieses Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhielt ich die freie Säure, die nach dem Abdampfen des Wassers beim Erkalten zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 51° C. erstarrte.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther kaum löslich und nicht hygroskopisch, wodurch sie sich wesentlich von der Cumol-o-nitro-p-sulfosäure unterscheidet.

Stickstoffbestimmung.

0,1555 g getrockneter Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 767 mm Druck und 20° C. 7,5 ccm N, entsprechend 0,0086614 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,71%	5,57%

Das von mir durch Destillation bei 16 mm Druck bei 134° C. rein erhaltene p-Nitrocumol löst sich leicht unter geringer Erwärmung in rauchender Schwefel-

säure. Die vollständige Umsetzung der beiden Substanzen erfolgte jedoch erst bei eintägigem Erwärmen im heissen Wasserbade.

Das Sulfurierungsgemisch goss ich, nachdem es erkaltet, in Wasser und neutralisierte mit Baryumkarbonat. Nach Absaugen vom schwefelsauren Baryum dampfte ich zur Krystallisation ein und erhielt nach mehrmaligem Umkrystallisieren dasselbe Baryumsalz, das ich beim Nitrieren der Cumol-o-sulfosäure in grösserer Menge als schwerer lösliche Fraktionen erhalten habe. Zur besseren Charakterisierung stellte ich noch das sehr charakteristische, mit 7 Molekülen Wasser krystallisierende Natriumsalz, sowie das bei 167° C. schmelzende Sulfamid dar. Auch in diesen Fällen erhielt ich dieselben später zu beschreibenden Derivate, wie von der durch Nitrieren der Cumol-o-sulfosäure dargestellten Säure.

Da also bei der Nitrierung der o-Cumolsulfosäure und bei der Sulfurierung des p-Nitrocumols dieselbe Nitrocumolsulfosäure entstand, ist bewiesen, dass diese eine Cumol-p-nitro-o-sulfosäure ist.

Cumol-p-nitro-o-sulfosaures Baryum,

$$\left(C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2\\SO_3\\NO_2\end{cases}\right)_2Ba + H_2O$$

dessen Darstellung ich beschrieben, krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser in weissen, seidenweichen, perlmutterglänzenden breiten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, doch viel leichter löslich sind, als das isomere cumol-o-nitro-p-sulfosaure Baryum. In heissem Wasser ist es leicht, in heissem Alkohol schwer, in kaltem kaum löslich.

Krystallwasserbestimmung.

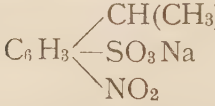
0,3209 g luftrockner Substanz verloren, auf 200° C. erhitzt, 0,0098 g Wasser.

Baryumbestimmung.

0,3209 g lufttrockner Substanz ergaben 0,1156 g $BaSO_4$, entsprechend 0,06797 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 2,799%	3,05%
Ba = 21,31%	21,18%

Cumol-p-nitro-o-sulfosaures Natrium



$$C_6H_3(CH(CH_3)_2)(SO_3Na)(NO_2) + 7\,H_2O$$

wurde aus dem Baryumsalz mit der berechneten Menge Natriumsulfat erhalten.

Es krystallisiert in weissen, sehr regelmässig ausgebildeten, derben Tafeln, die in Wasser und Alkohol recht leicht löslich sind. Dieselben enthalten 7 Moleküle Krystallwasser, nach deren Verlust sie zu einem weissen Pulver zerfallen.

Krystallwasserbestimmung.

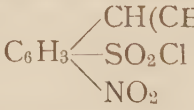
0,1827 g lufttrockner Substanz verloren, auf 180° C. erhitzt, 0,0587 g Wasser.

Natriumbestimmung.

0,1827 g lufttrockner Substanz ergaben 0,0324 g Na_2SO_4, entsprechend 0,010496 g Na.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 32,06%	32,13%
Na = 5,85%	5,74%.

Cumol-p-nitro-o-sulfochlorid



$$C_6H_3(CH(CH_3)_2)(SO_2Cl)(NO_2)$$

erhielt ich beim Zusammenreiben des nicht zu trocknen Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid.

In Wasser gegossen, erstarrte das Sulfochlorid und wurde nach Befreiung von anhaftender Säure in Äther gelöst. Es krystallisierte nach Verdunsten des letzteren in farblosen Nädelchen, die in Äther und Alkohol leicht löslich sind.

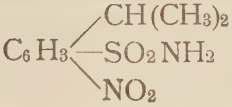
Der Schmelzpunkt liegt bei 89° C.

Chlorbestimmung.

0,2340 g exsikkatortrockner Substanz ergaben 0,1241 g Ag Cl, entsprechend 0,030701 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,47%	13,12%

Cumol-p-nitro-o-sulfamid



erhielt ich aus dem Sulfochlorid durch Erwärmen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade.

Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen.

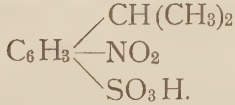
Der Schmelzpunkt liegt bei 167° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1213 g exsikkatortrockner Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 765 mm Druck und 19° C. 12,2 ccm. N, entsprechend 0,014119 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,48%	11,64%.

Cumol-o-nitro-o-sulfosäure.



Die Baryumbestimmung der bei der Darstellung des cumol-p-nitro-o-sulfosauren Baryts erwähnten letzten

in Wasser sehr leicht löslichen Fraktionen ergab den Baryumgehalt für das cumolnitrosulfosaure Baryum.

Nach der schon erwähnten Regel, dass in einen Benzolkern neueintretende NO_2-Gruppen sich zu vorhandenen sauren Radikalen, wie die Sulfogruppe, in die Metastellung, zu vorhandenen Alkylresten in die Para- oder Orthostellung begeben, kann bei der Nitrierung der Cumol-o-sulfosäure sowohl eine Cumol-p-nitro-o-sulfosäure wie eine Cumol-o-nitro-o-sulfosäure entstehen. Da ich für die schwerer löslichen Fraktionen des Baryumsalzes die Konstitution als cumol-p-nitro-o-sulfosauren Baryum nachgewiesen habe, ist die Annahme gerechtfertigt, dass die von jenem sich unterscheidenden, bei derselben Nitrierung entstandenen leichter löslichen Fraktionen aus cumol-o-nitro-o-sulfosaurem Baryum bestehen.

Das Salz konnte nur in zu geringen Quantitäten erhalten werden, als dass sich genauere Untersuchungen damit hätten anstellen lassen.

Seine Lösung lieferte, nach Entfernung des Baryums, mit der molekularen Menge Schwefelsäure, beim Eindampfen einen weissen Rückstand, der wohl die freie Cumol-o-nitro-o-sulfosäure darstellte. Infolge der geringen erhaltenen Mengen gelang es nicht, die Säure so rein zu erhalten, dass sich eine sichere Schmelzpunktsbestimmung damit hätte ausführen lassen. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich. Sie unterscheidet sich von der Cumol-o-nitro-p-sulfosäure dadurch, dass sie nicht hygroskopisch ist.

Cumol-o-nitro-o-sulfosaures Baryum.

$$\left[C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2\\NO_2\\SO_3\end{cases}\right]_2 Ba + {}^1/_2\,H_2O$$

erhielt ich aus den erwähnten leicht löslichen Fraktionen nach genügender Reinigung in kleinen weissen warzen-

förmigen, undeutlich krystallinischen Aggregaten, die ein halbes Molekül Krystallwasser enthielten. Es unterscheidet sich von seinen Isomeren erheblich durch die bedeutend grössere Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser. In heissem Alkohol ist es schwer, in kaltem kaum löslich.

Krystallwasserbestimmung.

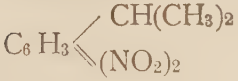
0,2122 g lufttrockner Substanz verloren, auf 200° C. erhitzt, 0,0048 g Wasser.

Baryumbestimmung.

0,2074 g wasserfreier Substanz lieferten 0,0788 g $BaSO_4$, entsprechend 0,046333 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 1,42%	2,26%
Ba 21,92%	22,34%.

Dinitrocumol.



Das bei der Darstellung des cumoldinitrosulfosauren Baryums erhaltene ölige, in Wasser unlösliche Nebenproduct wusch ich verschiedentlich mit verdünnter Sodalösung und Wasser, um es von anhaftender Säure zu befreien. Nach dem Trockenen auf dem Wasserbade fraktionierte ich es bei einem Druck von 10 mm, wobei der grösste Teil bei 154°—155° C. überdestillierte.

Das Destillat war eine gelbliche, dicke Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,2523.

In einer Kältemischung erstarrte es nach einiger Zeit zu einer gelblichweissen, strahlig krystallinischen Masse, die ich nach dem Umkrystallisieren aus Äther in durchsichtigen, kaum gefärbten Säulen erhielt.

Letztere schmolzen bei 28° C. und sind auch in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Ähnliche Krystalle vom selben Schmelzpunkte erhielt ich auch bei directer Nitrierung des Cumols auf folgende Weise:

Ohne für Abkühlung zu sorgen, trug ich rauchende Salpetersäure erst in kleinen, dann in grösseren Portionen in Cumol ein und fügte, als keine Reaktion mehr stattfand, ein der Salpetersäure gleiches Volumen concentrierte Schwefelsäure zu. Da die Reaction zu heftig zu werden drohte, kühlte ich mit Wasser.

Ob das so erhaltene Dinitrocumol mit dem in der Einleitung erwähnten, von Cahours dargestellten identisch ist, konnte ich nicht nachweisen, da derselbe über sein Dinitrocumol keine näheren Angaben macht.

Stickstoffbestimmung.

0,2178 g exsikkatortrockner Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 768 mm Druck und 22° C. 24,4 ccm N, entsprechend 0,027938 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,34%	12,83%.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Töhl ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Michaelis sowie Herrn Professor Dr. Töhl auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung und das Wohlwollen, das sie mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu Teil werden liessen, meinen Dank auszusprechen.